

**Savon, produit cosmétique et produits analogues.**

M. PIERRE, ANDRÉ POTTIER résidant en France (Seine).

**Demandé le 11 mars 1963, à 15<sup>h</sup> 6<sup>m</sup>, à Paris.**

Délivré par arrêté du 28 mars 1966.

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 19 de 1966.)

*(Brevet d'invention dont la délivrance a été ajournée en exécution de l'article 11, § 7,  
de la loi du 5 juillet 1844 modifiée par la loi du 7 avril 1902.)*

La présente invention a pour objet, à titre de produit industriel nouveau, un savon, un produit cosmétique ou un produit du même genre qui sera dénommé ci-après « savon » et qui se caractérise principalement par le fait qu'il comporte une addition du produit obtenu par l'action d'un acide organique et notamment d'un acide gras ou d'un dérivé d'acide gras sur un acide-alcool ou sur un ester obtenu par action d'un acide-alcool sur un alcool, de préférence un alcool de faible poids moléculaire.

L'invention a donc également pour objet, à titre de produit industriel nouveau, un adjuvant pour savon, adjuvant qui est constitué par le produit de la réaction d'un acide organique et plus spécialement d'un acide gras ou d'un dérivé d'acide gras sur un acide-alcool ou un ester obtenu par action d'un acide-alcool sur un alcool, de préférence un alcool de faible poids moléculaire.

Par l'expression « dérivé d'acide gras » on entend, dans le présent mémoire, les dérivés qui sont aptes à réagir avec un alcool pour donner des esters. Ces dérivés comprennent donc en particulier les esters, les anhydrides et les halogénures d'acides gras.

On peut penser que lorsque l'on fait agir, conformément à l'invention, un acide gras sur un acide-alcool, ou sur un ester d'un acide-alcool et d'un alcool, on obtient, au moins en quantité prédominante, une estérification par l'acide gras, de la ou des fonctions alcools de l'acide-alcool. Si, pour la préparation du produit selon l'invention, on fait agir un ester d'acide gras, on obtient le même produit, au moins en quantité prédominante, la fonction alcool de l'acide-alcool venant déplacer le radical alcoolique de l'ester d'acide gras; ce phénomène est bien connu, dans sa forme générale, sous le nom d'alcolyse.

Bien entendu, les considérations qui précèdent ne constituent qu'une hypothèse et ne sont don-

nées que pour faciliter la compréhension de l'invention, sans prétendre en élucider le mécanisme et sans la limiter en quelque manière que ce soit.

On sait que le savon présente toujours une légère alcalinité, quels que soient les soins apportés à sa fabrication et au choix des matières premières utilisées pour l'obtenir. Il est donc fréquent que l'usage prolongé du savon pour les soins de la toilette ou du ménage provoque ou entretienne des défauts de la peau aux endroits les plus sensibles, par exemple une sécheresse épidermique, une sensation de « rêche », des dartres, des craquelures ou crevasse, etc.

Le demandeur a constaté que le savon selon l'invention agit comme s'il supprimait l'influence nuisible du savon proprement dit sur les défauts en question ce qui permettrait à ceux-ci de disparaître spontanément. Utilisé sur une peau saine, ce savon la rend parfaitement lisse et souple et fort agréable au toucher.

Ce savon s'est également montré avantageux pour les usages ménagers, en particulier pour le lavage de tissus délicats, notamment des tissus de laine tels que des tricotés légers, par son action à la fois sur le tissu proprement dit et sur les mains de l'usager qui le lave.

Comme acides pouvant être utilisés dans la mise en œuvre de la présente invention, et sans que cette énumération constitue une limitation, on envisage en principe, des acides et plus spécialement, mais non exclusivement des acides aliphatiques ayant de dix à vingt-cinq atomes de carbone et en particulier, mais non exclusivement, les acides laurique, palmitique, stéarique et leurs homologues proches.

Les esters d'acides gras que l'on emploie selon la présente demande sont avantageusement les esters que donnent les acides mentionnés ci-dessus avec des alcools de faible poids moléculaire, plus spécialement mais non exclu-

sivement avec des alcools gras ayant de deux à douze atomes de carbone tels que, plus spécialement, l'alcool éthylique, l'alcool butylique ou l'alcool propylique. Il entre également dans le cadre de la présente invention d'utiliser les esters que donnent les acides précités avec des diols tels que l'éthane - diol - 1 - 2; le propane - diol - 1 - 2; les butanes - diols - 1 - 3 et 1 - 4; ou les triols tels que le glycérol ou propane - triol - 1 - 2 - 3.

Les acides-alcools utilisables conformément à la présente invention sont plus spécialement les acides mono-acides mono-alcools tels que l'acide glycolique, l'acide lactique et des acides poly-acides mono ou poly-alcools tels que l'acide malique, l'acide tartrique, l'acide citrique et analogues et l'acide ascorbique.

On peut également utiliser, comme il a été indiqué ci-dessus, les esters que donnent ces acides-alcools avec un alcool à bas poids moléculaire, et en particulier avec un des alcools définis ci-dessus.

Enfin, l'adjuvant selon l'invention peut être constitué par le produit qui est obtenu lorsque l'on utilise deux ou plus de deux acides-alcools ou esters d'acides alcools que l'on fait agir simultanément sur deux ou plus de deux esters d'acides et notamment d'acides gras différents.

Le procédé permettant d'obtenir un adjuvant conforme à la présente invention consiste, dans son principe, à faire réagir un acide, notamment un acide gras ou un dérivé d'acide gras sur un acide-alcool ou un ester d'acide-alcool tel que défini ci-dessus, la quantité d'acide-alcool étant en excès par rapport à celle qui serait nécessaire pour estérifier la quantité d'acide gras introduite dans le milieu réactionnel, soit directement sous forme d'acide, soit indirectement sous la forme de dérivé.

La mise en œuvre de ce procédé se fait sous agitation vive et à une température qui est, d'une manière générale, comprise entre environ 90 et environ 120 °C, bien que l'on puisse opérer, dans certains cas, à des températures pouvant descendre jusqu'à 70 °C, comme à des températures pouvant éventuellement atteindre 160 °C, voir 190 °C. Les composants de la réaction sont maintenus à cette température pendant environ trente à quatre-vingts minutes, toujours sous agitation vive.

La fin de la réaction se constate, en général, au fait que le milieu réactionnel devient translucide. Lorsque cet état est atteint, on lave à chaud le mélange réactionnel avec de l'eau, après avoir éventuellement décanté un faible résidu qui se forme dans certains cas, et qui se présente sous la forme d'une masse visqueuse.

La dose d'adjuvant généralement utilisée dans le savon est avantageusement comprise entre environ 0,5 et environ 4 % du poids du savon.

Ces proportions ne sont, bien entendu données, qu'à titre d'indication puisqu'elles peuvent varier, d'une part, avec la composition exacte de

l'adjuvant utilisé et, d'autre part, avec l'utilisation et (ou) la composition que l'on veut donner au savon. On pourra par exemple, et afin de fixer les idées, utiliser une proportion plus forte d'adjuvant s'agissant d'un savon de toilette ou d'un produit cosmétique et utiliser une proportion inférieure s'agissant d'un savon de ménage ou d'un savon destiné à la lessive.

Pour un adjuvant de composition déterminée, quelques essais préliminaires permettront de déterminer la proportion avantageuse dans laquelle il doit figurer dans le savon en fonction de l'usage que celui-ci doit recevoir et de sa composition.

L'on peut envisager différents modes d'incorporation de cet adjuvant au savon; en particulier, on peut introduire cet adjuvant dans la pâte de savon lorsque celle-ci a subi tous les traitements de cuisson et autres bien connus en savonnerie et qu'elle se trouve encore à l'état légèrement humide, prête à être boudinée ou moulée. Le mélange homogène du savon et de l'adjuvant pourra se faire à l'aide d'un mélangeur-doseur ou d'un mélangeur-broyeur d'un type connu.

Le savon est ensuite boudiné, moulé ou transformé en flocons ou paillettes, de la manière habituelle connue.

On peut également partir d'un savon ayant déjà été amené à la forme de poudre ou de paillettes, lui incorporer la quantité voulue d'adjuvant, préalablement pulvérisé, dans un mélangeur-doseur et mouler ensuite le savon à la presse.

Les exemples suivants non limitatifs feront bien comprendre comment l'invention peut être réalisée, les particularités qui ressortent desdits exemples faisant, bien entendu, partie de celle-ci.

*Exemple I.* — On porte à environ 90 °C un mol de palmitate d'éthyle, puis sous agitation vive, on incorpore une quantité d'acide citrique correspondant à un mol plus un excès d'environ 15 à 25 %. Le mélange est maintenu à une température comprise entre 90 °C et 120 °C pendant quarante-cinq minutes environ, en maintenant l'agitation.

On obtient à ce moment un liquide translucide. Si ce n'était pas exactement le cas, le chauffage sous agitation pourrait être poursuivi pendant quelques minutes encore.

Le produit réactionnel est lavé à chaud avec de l'eau pour éliminer des impuretés, dont certaines du reste décantent, ainsi que l'excès d'acide citrique. Le produit final obtenu a un indice d'acidité d'environ 90. Il est solide mais légèrement pâteux à la température ambiante.

A un kilo de pâte de savon prête à être moulée ou boudinée, on ajoute trente-cinq à quarante grammes du produit ainsi obtenu, de préférence dans un malaxeur et par des procédés bien connus permettant d'obtenir un mélange par-

faitement homogène. La pâte résultant de ce mélange est ensuite boudinée et moulée de la manière habituelle.

*Exemple II.* — On opère de la même manière que dans l'exemple I, en utilisant comme matière première un mol de palmitate d'éthyle avec une quantité d'acide tartrique correspondant à un mol plus un excès d'environ 20 à 25 %. On obtient ainsi un produit qui fond à environ 18 °C et qui présente un indice d'acidité voisin de celui obtenu selon l'exemple I.

On peut introduire ce produit dans le savon à raison d'environ vingt à vingt-cinq grammes pour un kilo de savon.

*Exemple III.* — On estérifie tout d'abord un mol d'acide citrique par trois mols d'alcool éthylique en suivant la technique habituelle de préparation des esters. On utilise ce citrate d'éthyle à la place de l'acide citrique prévu dans l'exemple I, le mode opératoire décrit dans cet exemple I étant par ailleurs suivi dans le présent exemple.

Le mélange obtenu après réaction est également lavé à chaud avec de l'eau, et l'on obtient un produit qui présente un indice d'acidité voisin de 0 et un point de fusion voisin de 15 °C.

A un kilo d'une pâte de savon de Marseille, on ajoute trente-cinq à quarante grammes du produit ainsi obtenu. La pâte résultant de ce mélange est moulée à la manière habituelle.

*Exemple IV.* — On mélange un mol de laurate d'éthyle avec une quantité d'acide citrique égale à un mol plus un excès d'environ 25 %. Ce mélange est ensuite porté sous vive agitation à une température comprise entre 90 et 120 °C environ. On poursuit le chauffage et l'agitation pendant environ cinquante à cinquante-cinq minutes. Après lavage à l'eau, puis refroidissement, on obtient un produit fluide qui cristallise en dessous de 15 °C. Une fois solidifié, ce produit fond à 20 °C environ.

Ce produit peut être introduit dans du savon dans la proportion de 3 à 5 %.

*Exemple V.* — On obtient un adjuvant pour savon en faisant réagir directement un mol de chlorure de stéaroyl avec une quantité d'acide tartrique correspondant à un mol plus un excès de 15 à 28 % environ. Ce mélange chauffé entre 110 et 130 °C sous vive agitation, la réaction est poursuivie pendant environ vingt minutes. Il se forme un précipité visqueux qu'on sépare par décantation, avant refroidissement, et qu'on élimine. Le produit obtenu par cette réaction a un point de fusion de 28 à 30 °C.

On peut utiliser ce produit dans le savon dans une proportion de 0,5 à 2 % par rapport au poids du savon.

*Exemple VI.* — On fait réagir un mol de lactate d'éthyle sur un mol de stéarate d'éthyle. Ce mélange est porté à une température comprise entre 90 et 120 °C sous vive agitation. On poursuit cette agitation à la température en ques-

tion pendant environ quinze minutes. Il se sépare un précipité visqueux que l'on élimine par décantation avant refroidissement. Le produit est ensuite lavé à chaud avec de l'eau. Il fond à environ 28 à 30 °C. Ce produit peut être utilisé dans des proportions analogues à celles qui ont été indiquées ci-dessus.

*Exemple VII.* — On fait fondre quatre-vingt parties de palmitate de glycérol avec vingt parties d'acide citrique et l'on soumet à vive agitation. Ce mélange est maintenu à 105 °C environ pendant approximativement une heure. On décante le liquide obtenu pour séparer l'excès d'acide et la glycérine libérée qui tombent au fond du vase. Le produit surnageant est soutiré et lavé à l'eau chaude. Ce produit fond à 45-47 °C et possède un indice d'acidité de 90 environ.

On peut, dans cet exemple, remplacer les vingt parties d'acide citrique par seize à dix-huit parties d'acide tartrique. On opère alors à 100 °C environ. Le reste du traitement est équivalent.

De même on obtient un adjuvant excellent en faisant fondre quatre-vingt-cinq à quatre-vingt-dix parties de palmitate de glycérol avec dix à quinze parties d'acide lactique.

*Exemple VIII.* — On opère de la manière décrite dans l'exemple V en remplaçant le chlorure de stéaroyl par l'anhydride de l'acide stéarique. On obtient un produit semblable utilisable dans le savon, dans les mêmes proportions.

*Exemple IX.* — On obtient un adjuvant selon l'invention en remplaçant dans l'exemple I, l'acide citrique par l'acide ascorbique et en suivant le même processus; le produit obtenu est utilisable de la même manière.

*Exemple X.* — De la même manière que dans l'exemple VII, on fait fondre quatre-vingts parties de stéarate de glycérol avec vingt parties d'acide citrique, et on traite ce mélange de la manière décrite dans cet exemple VII. On obtient ainsi un adjuvant excellent que l'on peut utiliser dans du savon, dans une proportion allant de environ 1 à environ 4,5 %.

Les adjuvants conformes à l'invention peuvent être utilisés avec avantage dans des produits cosmétiques.

*Exemple XI.* — Préparation d'une crème :

On prépare une crème du type huile dans eau, dans laquelle la phase huileuse est constituée de la manière suivante :

Produit de l'action du stéarate de glycérol sur l'acide citrique .....	13
Emulsif non ionique connu sous la dénomination commerciale de « Par-nabase » .....	6
Huile végétale .....	8
Alcool cétylique .....	3
Antioxygène connu sous le nom de « Tioxan » .....	0,1
La phase aqueuse est constituée par :	
Eau distillée .....	70

Paraoxybenzoate de soude ..... 0,2  
De manière connue, on réalise avec ces composés une émulsion du type huile dans eau.

*Exemple XII.* — On obtient également une crème du type huile dans eau si l'on prépare une phase grasse à l'aide des composés ci-après :

Alcool cétylique .....	3
Produit résultant de l'action du myristate de glycérol sur l'acide citrique .....	25
Mélange de mono et de di - oléate de glycérol .....	2
Huile végétale .....	10
Condensat d'oxyde d'éthylène et d'alcool laurique .....	4
Dérivé de silicone connu sous le nom de « Rhodorsil 410 » .....	0,1
Tioxan .....	0,1
La phase aqueuse est constituée par :	
Paraoxybenzoate de méthyle .....	0,2
Eau distillée ..... q.s.p.	100

La préparation de cette crème s'effectue de la manière habituelle.

*Exemple XIII.* — On obtient également une émulsion du type huile dans eau en préparant une phase grasse constituée par :

Produit de l'action du stéarate de glycérol sur l'acide ascorbique .....	20
Mono et di - stéarate de glycéryl ..	3
Alcool cétylique .....	2
Huile végétale .....	7
Myristate d'isopropyle .....	3
Tioxan .....	0,1
Paraoxybenzoate de méthyle .....	0,2
La phase aqueuse est constituée par :	
Bicarbonate de sodium .....	0,5
Bicarbonate de potassium .....	0,25
Eau distillée ..... q.s.p.	100

*Exemple XIV.* — On obtient un cold cream acide du type eau dans huile en constituant la phase grasse par :

Produit de la réaction de lactate d'éthyle sur du stéarate d'éthyle .....	10
Alcool cétylique .....	5
Vaseline .....	25
Lanoline fluide .....	10
Produit stabilisant vendu sous le nom de « Arlancel 80 » .....	5
Tioxan .....	0,1
Paraoxybenzoate de propyle .....	0,2
La phase aqueuse est constituée par :	
Carbonate de calcium précipité finement pulvérisé .....	0,7
Eau distillée ..... q.s.p.	100

On homogénéise à la température ambiante, ce cold cream étant par ailleurs préparé de la manière habituelle.

*Exemple XV.* — Lait épais :

La phase grasse de ce lait est constituée par :	
Produit de la réaction de l'acide tartrique sur le laurate de glycérol ..	7
Alcool cétylique .....	0,5

Mono et di - oléate de glycérol ....	2
Huile végétale .....	8
Tioxan .....	0,1

et la phase aqueuse comporte :

Triéthanolamine .....	0,6
Paraoxybenzoate de méthyle .....	0,2
Eau distillée .....	q.s.p. 100

Ces deux phases sont émulsionnées de la manière connue en cosmétique.

*Exemple XVI.* — On obtient un lait fluide et onctueux au moyen de la phase grasse suivante :

Produit de l'action de l'acide ascorbique sur le palmitate de glycérol .....	7
Alcool cétylique .....	0,5
Mono et di - oléate de glycérol ....	1
Huile végétale .....	8
Condensat d'oxyde d'éthylène sur l'alcool laurique .....	0,1
Tioxan .....	0,1
La phase aqueuse est constituée par :	
Bicarbonate de sodium .....	0,4
Paraoxybenzoate de méthyle .....	0,2
Eau distillée ..... q.s.p.	100

*Exemple XVII.* — Savon « Soap-less » :

On peut donner à ce savon la composition ci-après :

Masse pour Soap-less .....	60
Lanoline .....	1
Produit de l'action de l'acide citrique sur le palmitate de glycérol .....	3
Lait dégraissé en poudre .....	35
Parfum .....	1

Ces divers produits sont mélangés jusqu'à obtention d'une masse homogène et la composition obtenue est moulée.

Tous les produits cosmétiques qui viennent d'être décrits présentent une action remarquable sur la peau, tant au point de vue de son adoucissement, de sa souplesse, que de la disparition des imperfections telles que traces d'eczéma, traces de dartres, peau sèche, etc.

Les modes d'exécution de l'invention qui viennent d'être décrits ne sont, bien entendu, que des exemples non limitatifs, et l'on peut leur apporter toutes modifications de détail sans franchir pour cela le cadre de l'invention.

#### RÉSUMÉ

1° A titre de produit industriel nouveau, un savon, un produit cosmétique ou un produit du même genre, qui se caractérise principalement par le fait qu'il comporte une addition du produit obtenu par l'action d'un acide et notamment d'un acide gras ou d'un dérivé d'acide gras sur un acide-alcool ou sur un ester obtenu par action d'un acide-alcool sur un alcool.

2° A titre de produit industriel nouveau, un adjuvant pour savon, adjuvant qui est principalement constitué par le produit de la réaction d'un acide et notamment d'un acide gras ou d'un dérivé d'acide gras sur un acide-alcool ou un

ester obtenu par action d'un acide-alcool sur un alcool.

3° Produit selon 1° ou 2° dans lequel le dérivé d'acide gras est constitué par un ester, un anhydride ou un halogénure.

4° Produit selon 1° ou 2° dans lequel on choisit comme acides gras ceux ayant de dix à vingt-cinq atomes de carbone et en particulier, mais non exclusivement, les acides laurique, palmitique, stéarique et leurs homologues proches.

5° Les esters d'acides gras employés selon 1° ou 2° sont ceux que donnent les acides gras selon 4° avec des alcools et notamment des alcools gras ayant de deux à douze atomes de carbone, ces alcools pouvant être des mono-alcools, des diols ou des triols.

6° Les acides-alcools utilisés selon 1° ou 2° sont choisis dans le groupe constitué par l'acide glycolique, l'acide lactique et des acides poly-acides mono ou poly-alcools tels que l'acide malique, l'acide tartrique, l'acide citrique et analogues et l'acide ascorbique.

7° Procédé de fabrication d'un adjuvant selon 2° qui consiste, dans son principe, à faire

réagir un acide gras ou un dérivé d'acide gras sur un acide-alcool ou un ester d'acide-alcool tel que défini ci-dessus, la quantité d'acide-alcool étant en excès par rapport à celle qui serait nécessaire pour estérifier la quantité d'acide gras introduite dans le milieu réactionnel, soit directement sous forme d'acide gras, soit indirectement sous la forme de dérivé.

8° Procédé selon 7° dont la mise en œuvre se fait sous agitation vive et à une température qui est, d'une manière générale, comprise entre environ 90 et environ 120 °C, bien que l'on puisse opérer, dans certains cas, à des températures pouvant descendre jusqu'à 70 °C, comme à des températures pouvant éventuellement atteindre 160 °C, voire 190 °C. Les composants de la réaction sont maintenus à cette température pendant environ trente à quatre-vingts minutes, toujours sous agitation vive.

PIERRE, ANDRÉ POTTIER

Par procuration :

Cabinet

D. MALÉMONT, J. COUV RAT-DESVERGNES & R. CHAUCHARD

*This Page Blank (uspto)*